

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: NAKANISHI, Yukiko et al

Application No.: 09/145,987

Filed: September 3, 1998

For: CELLULOSE ACETATE AND DOPE CONTAINING THE SAME



Group:

Examiner:

1752 #2  
98 SEP 30 AM 10:41  
RECEIVED  
GROUP 1200

L E T T E R

Honorable Commissioner of Patents  
and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

September 29, 1998  
2224-0142P

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

Country  
JAPAN

Application No.  
10-066501

Filed  
03/17/98

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 

JOHN CASTELLANO

Reg. No. 35,094

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment  
(703) 205-8000  
/dp

Dirch Stewart et al  
703-205-8000  
2224-142 P  
Yuki-ko NAKANISHI et al  
09/145,987

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1998年 3月17日

出 願 番 号  
Application Number:

平成10年特許願第066501号

出 願 人  
Applicant (s):

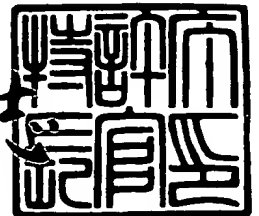
ダイセル化学工業株式会社

98 SEP 30 AM 10:41  
RECEIVED  
GROUP 1300

1998年 8月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平10-3065680

【書類名】 特許願

【整理番号】 P980022

【提出日】 平成10年 3月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08B 3/06  
C08J 5/18

【発明の名称】 セルロースアセテートおよびそれを含むドープ

【請求項の数】 25

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区新在家 1 3 6 5 - 2

    【氏名】 中野 友起子

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区津市場 4 0 6 - 3

    【氏名】 谷口 寛樹

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区新在家 3 4 4 - 3 1

    【氏名】 松本 賀多子

【特許出願人】

    【識別番号】 000002901

    【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

    【代表者】 児島 章郎

【代理人】

    【識別番号】 100090686

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鯨田 充生

    【電話番号】 06-361-6937

【先の出願に基づく優先権主張】

    【出願番号】 平成 9年特許願第 66657号

    【出願日】 平成 9年 3月19日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009829

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001562

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セルロースアセテートおよびそれを含むドープ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セルロースアセテート及び／又はヘミセルロースアセテートに結合したカルボキシル基のうち少なくとも一部が酸型で存在するセルロースアセテート。

【請求項 2】 水溶液中での酸解離指数  $pK_a$  が 1.93～4.50 である少なくとも一種の酸、この酸のアルカリ金属塩および前記酸のアルカリ土類金属塩から選択された少なくとも一種を含むセルロースアセテート。

【請求項 3】 セルロースアセテート 1 g 中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量が、有効量以上であって  $5.5 \times 10^{-6}$  当量（イオン当量換算）以下であるセルロースアセテート。

【請求項 4】 水溶液中での酸解離指数  $pK_a$  が 1.93～4.50 である少なくとも一種の酸、この酸のアルカリ金属塩および前記酸のアルカリ土類金属塩から選択された少なくとも一種を含み、セルロースアセテート及び／又はヘミセルロースアセテートに結合したカルボキシル基のうち少なくとも一部が酸型で存在するセルロースアセテート。

【請求項 5】 セルロースアセテート 1 g 中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量が、有効量以上であって  $5.5 \times 10^{-6}$  当量（イオン当量換算）以下であり、セルロースアセテート及び／又はヘミセルロースアセテートに結合したカルボキシル基のうち少なくとも一部が酸型で存在するセルロースアセテート。

【請求項 6】 水溶液中での酸解離指数  $pK_a$  が 1.93～4.50 である少なくとも一種の酸、この酸のアルカリ金属塩および前記酸のアルカリ土類金属塩から選択された少なくとも一種を含み、かつセルロースアセテート 1 g 中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量が、有効量以上であって  $5.5 \times 10^{-6}$  当量（イオン当量換算）以下であるセルロースアセテート。

【請求項 7】 水溶液中での酸解離指数  $pK_a$  が 1.93～4.50 である少なくとも一種の酸、この酸のアルカリ金属塩および前記酸のアルカリ土類金属

塩から選択された少なくとも一種を含み、かつセルロースアセテート 1 g 中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量が、有効量以上であって  $5.5 \times 10^{-6}$  当量（イオン当量換算）以下であり、セルロースアセテート及び／又はヘミセルロースアセテートに統合したカルボキシル基のうち少なくとも一部が酸型で存在するセルロースアセテート。

【請求項 8】 セルロースセテート 1 g 中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量が、有効量以上であって  $2.5 \times 10^{-6}$  当量（イオン当量換算）以下である請求項 3, 5～7 のいずれかに記載のセルロースアセテート。

【請求項 9】 セルロースアセテート 1 g 中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量が、有効量以上であって  $1 \times 10^{-6}$  当量（イオン当量換算）以下である請求項 3, 5～7 のいずれかに記載のセルロースアセテート。

【請求項 10】 酸の  $pK_a$  が 2.0～4.4 である請求項 2, 4, 6～9 のいずれかに記載のセルロースセテート。

【請求項 11】 酸が、脂肪族モノカルボン酸、脂肪族多価カルボン酸、オキシカルボン酸、およびアミノ酸又はその誘導体から選択された少なくとも一種の有機酸である請求項 2, 4, 6～10 のいずれかに記載のセルロースアセテート。

【請求項 12】 酸が、飽和又は不飽和  $C_{1-3}$  モノカルボン酸、飽和又は不飽和  $C_{2-4}$  ジカルボン酸、 $C_{1-6}$  オキシカルボン酸およびアミノ酸から選択された少なくとも一種の有機酸である請求項 2, 4, 6～10 のいずれかに記載のセルロースアセテート。

【請求項 13】 酸が、ギ酸、ハロ酢酸、ハロプロピオン酸、アクリル酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸から選択された少なくとも一種である請求項 2, 4, 6～10 のいずれかに記載のセルロースアセテート。

【請求項 14】 酸およびその金属塩の総含有量が、セルロースアセテート 1 g 当たり  $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-5}$  モルである請求項 2, 4, 6～10 のいずれかに記載のセルロースアセテート

【請求項 15】 酸およびその金属塩の総含有量が、セルロースアセテート

1 g 当たり  $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-5}$  モルである請求項 2, 4, 6 ~ 10 のいずれかに記載のセルロースアセテート。

【請求項 16】 酸およびその金属塩の総含有量が、セルロースアセテート 1 g 当たり  $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$  モルである請求項 2, 4, 6 ~ 10 のいずれかに記載のセルロースアセテート。

【請求項 17】 スラリー pH が 4.5 ~ 5.5 である請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載のセルロースアセテート。

【請求項 18】 スラリー pH が 4.8 ~ 6.0 である請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載のセルロースアセテート。

【請求項 19】 平均酢化度が 43.7 ~ 62.5 % である請求項 1 ~ 18 のいずれかの項に記載のセルロースアセテート。

【請求項 20】 アセチル化及び／又は熟成触媒として硫酸を用いたセルロースアセテートである請求項 1 ~ 19 のいずれかの項に記載のセルロースアセテート。

【請求項 21】 原料セルロースが、木材パルプおよびリンターパルプのうち少なくとも一種である請求項 1 ~ 20 のいずれかの項に記載のセルロースアセテート。

【請求項 22】 原料セルロースが、広葉樹パルプおよび針葉樹パルプのうち少なくとも一種である請求項 1 ~ 21 のいずれかの項に記載のセルロースアセテート。

【請求項 23】 請求項 1 ~ 22 のいずれかの項に記載された少なくとも一種のセルロースアセテートを含むドープ。

【請求項 24】 (a)セルロースアセテートと、(b)水溶液中での酸解離指数  $pK_a$  が、1.93 ~ 4.50 である少なくとも一種の酸、この酸のアルカリ金属塩および前記酸のアルカリ土類金属塩から選択された少なくとも一種とを含むドープ。

【請求項 25】 請求項 23 又は 24 記載のドープを用い、支持体からのフィルムとの剥離性又は紡糸性を改善する方法。

【発明の詳細な説明】



【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フィルム（偏光板の保護フィルム、カラーフィルター、写真感光材料のフィルムなど）や繊維を形成するのに有用なセルロースアセテートおよびそれを含むドープに関する。

【0002】

【従来の技術】

セルローストリアセテートフィルムは、強靱で寸法安定性、耐熱性、光学的等方性などが高く、光学フィルムの支持体（例えば、写真感光材料の支持フィルムなど）、液晶表示装置における偏光板保護フィルム（液晶保護フィルム）、カラーフィルターなどの用途に使用されている。そのため、セルローストリアセテートフィルムには、光学的特性、例えば、イエローネスインデックス（Yellowness Index）、ヘーズや複屈折率が小さく、透明性が高いことが要求される。また、セルロースジアセテートなどのセルロースアセテートと溶媒とを含む溶液（ドープ）を用いて繊維を製造する場合には、高い紡糸性が要求される。

【0003】

前記セルロースアセテートフィルムは、光学的特性を高めるため、通常、コットンリンターパルプ、針葉樹パルプや広葉樹パルプをアセチル化し、生成したセルロースアセテートと溶媒とを含む溶液（ドープ）を支持体上に流延し、支持体からフィルムを剥離する流延法により製造されている。

しかし、リンターパルプを用いると、セルロースアセテートのコストが上昇する。また、針葉樹パルプのうち高純度のパルプは原料の安定供給に難点があり、低純度のパルプではセルロースアセテートの透明性が低下しやすい。一方、広葉樹パルプを用いると、コスト的には有利であるものの、支持体からの剥離性が低下し、フィルムの表面平滑性や生産性を向上させるのが困難である。さらに、低純度の木材パルプを用いたセルロースアセテートでは、ドープの安定性や濾過性が損なわれ、紡糸性を低下させる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、流延法において支持体からの剥離性の高いセルロースアセテートおよびそれを含むドープを提供することにある。

本発明の他の目的は、流延法において支持体からの剥離性が高いだけでなく、光学的特性の高いセルロースアセテートおよびそれを含むドープを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、セルロースアセテートのドープを用いて繊維を製造する際の紡糸性の高いセルロースアセテートおよびそれを含むドープを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、剥離性、光学的特性、紡糸性を備えているとともに、耐熱性にも優れたセルロースアセテートを提供することにある。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討の結果、①セルロースアセテート及び／又はヘミセルロースアセテートに結合したカルボキシル基の形態や、②セルロースアセテート中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量が、フィルム剥離性、透明性やドープの紡糸性に大きく影響することを見だし、本発明を完成した。

#### 【0006】

すなわち、本発明のセルロースアセテートには、(1)セルロースアセテート及び／又はヘミセルロースアセテートに結合したカルボキシル基のうち少なくとも一部が酸型で存在するセルロースアセテート、(2)水溶液中での酸解離指数  $pK_a$  が 1.93～4.50 である少なくとも一種の酸、この酸のアルカリ金属塩および前記酸のアルカリ土類金属塩から選択された少なくとも一種を含むセルロースアセテート、および(3)セルロースアセテート 1g 中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量が、有効量以上であって  $5.5 \times 10^{-6}$  当量（イオン当量換算）以下であるセルロースアセテートが含まれる。

さらに、本発明のセルロースアセテートには、上記態様(1)～(3)を組み合わせたセルロースアセテートも含まれる。

さらに本発明には、前記酸およびその塩を用いて、スラリー pH を 4.5～6

。0に調整することにより、耐熱性も付与したセルロースアセテートも含まれる。

#### 【0007】

本発明のドープは、前記セルロースアセテートのうち少なくとも一種のセルロースアセテートを含んでいる。また、本発明のドープには、(a) セルロースアセテートと、(b) 水溶液中での酸解離指数  $pK_a$  が 1.93～4.50 である少なくとも一種の酸、この酸のアルカリ金属塩および前記酸のアルカリ土類金属塩から選択された少なくとも一種とを含むドープも含まれる。

さらに、本発明には、前記ドープを用い、支持体からのフィルムの剥離性又は繊維製造時の紡糸性を改善する方法も含まれる。

#### 【0008】

なお、多段解離する酸では解離段数により酸解離指数  $pK_a$  の値が異なる場合がある。本明細書において、「酸解離指数  $pK_a$  1.93～4.50」とは、少なくとも第1段階（解離段1）での酸解離指数が  $pK_a$  1.93～4.50 の範囲であることを意味する。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のセルロースアセテートは、パルプをアセチル化することにより得ることができる。前記パルプの種類は特に制限されず種々のパルプが使用可能であるが、代表的には、木材パルプ（広葉樹パルプ、針葉樹パルプ）およびリンターパルプから選択された少なくとも一種が使用でき、木材パルプとリンターパルプとを併用してもよい。パルプの純度の指標となる  $\alpha$ -セルロース含有量は、例えば、90～100重量%程度の範囲から選択でき、木材パルプでは、通常、92～98%程度である。本発明では低純度パルプ、例えば、 $\alpha$ -セルロース含有量90～97%（特に92～96%）程度のパルプも使用できる。これらのパルプのうち、通常、木材パルプが使用される。前記のように、広葉樹パルプを原料とするセルロースアセテートは、一般的に、流延法によるフィルムの剥離性が劣り、針葉樹パルプを原料とするセルロースアセテートは、一般的に、透明性などの光学的特性や紡糸性が劣る。本発明は、このような木材パルプであっても、セルロ

ースアセテートフィルムの剥離性、セルロースアセテートの透明性などの光学的特性や紡糸性を向上できる。

【0010】

セルロースアセテートは、慣用の方法、例えば、硫酸触媒法、酢酸法、メチレンクロライド法などの方法で製造できる。セルロースアセテートは、通常、パルプ（セルロース）を酢酸などにより活性化処理（活性化工程）した後、硫酸触媒を用いて無水酢酸によりトリアセテートを調製し（酢化工程）、ケン化（加水分解）・熟成により酢化度を調整する（ケン化・熟成工程）ことにより製造できる。

この方法において、活性化工程は、例えば、酢酸や含水酢酸の噴霧、酢酸や含水酢酸への浸漬などにより、パルプ（セルロース）を処理することにより行うことができ、酢酸の使用量は、パルプ（セルロース）100重量部に対して10～100重量部、好ましくは20～80重量部、さらに好ましくは30～60重量部程度である。

酢化工程（アセチル化工程）における無水酢酸の使用量は、前記酢化度となる範囲で選択でき、例えば、パルプ（セルロース）100重量部に対して230～300重量部、好ましくは240～290重量部、さらに好ましくは250～280重量部程度である。

酢化工程において、通常、溶媒として酢酸が使用される。酢酸の使用量は、例えば、パルプ（セルロース）100重量部に対して200～700重量部、好ましくは300～600重量部、さらに好ましくは350～500重量部程度である。

アセチル化又は熟成触媒としては、通常、硫酸が使用される。硫酸の使用量は、通常、セルロース100重量部に対して、1～15重量部、好ましくは5～15重量部、特に5～10重量部程度である。また、ケン化・熟成は、例えば、温度50～70℃程度で行うことができる。

【0011】

セルロースアセテートの光学的特性を改善するため、セルロースアセテートの製造工程のうち適当な段階、例えば、酢化やケン化・熟成終了後、生成したセル

ロースアセテートを酸化剤で処理してもよい。酸化剤としては、例えば、過酸化水素；過ギ酸、過酢酸、過安息香酸などの過酸；過酸化ジアセチルなどの有機過氧化物などが例示できる。酸化剤は単独で又は二種以上使用できる。好ましい酸化剤には、セルロースアセテートからの除去が容易であり、かつ残留性が小さな酸化剤、例えば、過酸化水素、過ギ酸、過酢酸が含まれ、過酸化水素や過酢酸が特に好ましい。酸化剤の使用量は、所望する光学的特性のレベルに応じて選択でき、例えば、セルロースアセテート 100 重量部に対して、0.01～5 重量部、好ましくは 0.1～2.5 重量部、特に 0.1～1 重量部程度である。

酸化剤による処理は、酸化剤の種類に応じて、例えば、20～100℃、好ましくは 30～70℃程度で行うことができる。

#### 【0012】

セルロースアセテートにおいて平均酢化度は、用途や特性に応じて 30～62.5% 程度の範囲から選択できるが、工業的に有用なセルロースアセテートは、通常、セルロースジアセテート乃至セルローストリアセテートである。セルロースアセテートの平均酢化度は、例えば、平均酢化度 43.7～62.5%（アセチル基の平均置換度 1.7～3.0）、好ましくは 45～62.5%（平均置換度 1.8～3.0）、さらに好ましくは 48～62.5%（平均置換度 2.0～3.0）程度である。セルローストリアセテートにおいては、寸法安定性や耐湿性、耐熱性などを高めるため、通常、平均酢化度 58～62.5%、好ましくは 58.5～62%、さらに好ましくは 59～62%（例えば、60～61%）程度である。

#### 【0013】

酢化度は、結合酢酸量を意味し、セルロース単位重量当たりの結合酢酸の重量百分率をいい、ASTM: D-817-91（セルロースアセテートなどの試験方法）のアセチル化度の測定法に準じて測定できる。具体的には、乾燥したセルロースアセテート 1.9 g を精秤し、アセトンとジメチルスルホキシドとの混合溶媒（容量比 4:1）150 ml に溶解した後、1N-水酸化ナトリウム水溶液 30 ml を添加し、25℃で 2 時間ケン化する。フェノールフタレインを指示薬として添加し、1N-硫酸（濃度ファクター：F）で過剰の水酸化ナトリウムを

滴定する。また、上記と同様の方法でブランク試験を行い、下記式に従って酢化度を算出する。

$$\text{酢化度}(\%) = [6.5 \times (B - A) \times F] / W$$

(式中、Aは試料での1N-硫酸の滴定量(ml)、Bはブランク試験での1N-硫酸の滴定量(ml)、Fは1N-硫酸の濃度ファクター、Wは試料の重量を示す)。

#### 【0014】

さらに、セルロースアセテートの重合度は、粘度平均重合度200~400、好ましくは250~400、さらに好ましくは270~400(例えば、290~400)程度であり、通常、粘度平均重合度270~350程度である。

平均重合度は、宇田らの極限粘度法(宇田和夫、斉藤秀夫、繊維学会誌、第18巻第1号、105~120頁、1962年)により測定できる。その際、溶媒はセルロースアセテートの酢化度などに応じて選択できる。例えば、セルローストリアセテートの場合には、メチレンクロライド/メタノール=9/1(重量比)の混合溶液にセルローストリアセテートを溶解し、所定の濃度c(2.00g/L)の溶液を調製する。この溶液をオストワルド粘度計に注入し、25℃で粘度計の刻線間を溶液が通過する時間(秒)tを測定する。一方、前記混合溶媒単独についても上記と同様にして通過時間(秒)t<sub>0</sub>を測定し、下記式に従って、粘度平均重合度を算出できる。

$$\begin{aligned}\eta_{\text{rel}} &= t / t_0 \\ [\eta] &= (\ln \eta_{\text{rel}}) / c \\ DP &= [\eta] / (6 \times 10^{-4})\end{aligned}$$

(式中、tは溶液の通過時間(秒)、t<sub>0</sub>は溶媒の通過時間(秒)、cは溶液のセルローストリアセテート濃度(g/L)、 $\eta_{\text{rel}}$ は相対粘度、 $[\eta]$ は極限粘度、DPは平均重合度を示す)

また、メチレンクロライド/メタノール=9/1(重量比)の混合溶媒を用いたとき、セルローストリアセテートの6重量%溶液粘度は、例えば、200~700cps、好ましくは250~600cps、特に250~500cps程度である。

【0015】

このようなセルロースアセテートは、通常、安定性を向上させるため、耐熱安定剤、例えば、アルカリ金属（リチウム，カリウム，ナトリウムなど）又はその塩やその化合物、アルカリ土類金属（カルシウム，マグネシウム，ストロンチウム，バリウムなど）又はその塩やその化合物を含有している。

【0016】

本発明のセルロースアセテートは、主に、以下の3つの態様(1)～(3)に大別できる。

(1) セルロースアセテート及び／又はヘミセルロースアセテートに結合したカルボキシル基のうち少なくとも一部が酸型であるセルロースアセテート。

(2) 水溶液中での酸解離指数  $pK_a$  が 1.93～4.50 である少なくとも一種の酸、この酸のアルカリ金属塩および前記酸のアルカリ土類金属塩から選択された少なくとも一種を含むセルロースアセテート。

(3) セルロースアセテート 1 g 中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量が、有効量以上であって  $5.5 \times 10^{-6}$  当量（イオン当量換算）以下であるセルロースアセテート。

【0017】

さらに、本発明のセルロースアセテートには、上記態様(1)～(3)を組み合わせた下記のセルロースアセテート(4)～(7)も含まれる。

(4) 前記(1)と(2)との組み合わせ、すなわち、水溶液中での酸解離指数  $pK_a$  が 1.93～4.50 である少なくとも一種の酸、この酸のアルカリ金属塩および前記酸のアルカリ土類金属塩から選択された少なくとも一種を含み、セルロースアセテート及び／又はヘミセルロースアセテートに結合したカルボキシル基のうち少なくとも一部が酸型で存在するセルロースアセテート。

(5) 前記(1)と(3)との組み合わせ、すなわち、セルロースアセテート 1 g 中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量が、有効量以上であって  $5.5 \times 10^{-6}$  当量（イオン当量換算）以下であり、セルロースアセテート及び／又はヘミセルロースアセテートに結合したカルボキシル基のうち少なくとも一部が酸型で存在するセルロースアセテート。

【0018】

(6) 前記 (2) と (3) との組み合わせ、すなわち、水溶液中での酸解離指数  $pK_a$  が 1.93~4.50 である少なくとも一種の酸、この酸のアルカリ金属塩および前記酸のアルカリ土類金属塩から選択された少なくとも一種を含み、かつセルロースアセテート 1 g 中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量が、有効量以上であって  $5.5 \times 10^{-6}$  当量 (イオン当量換算) 以下であるセルロースアセテート

(7) 前記 (1) と (2) と (3) との組み合わせ、すなわち、水溶液中での酸解離指数  $pK_a$  が 1.93~4.50 である少なくとも一種の酸、この酸のアルカリ金属塩および前記酸のアルカリ土類金属塩から選択された少なくとも一種を含み、かつセルロースアセテート 1 g 中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量が、有効量以上であって  $5.5 \times 10^{-6}$  当量 (イオン当量換算) 以下であり、セルロースアセテート及び／又はヘミセルロースアセテートに統合したカルボキシル基のうち少なくとも一部が酸型で存在するセルロースアセテート。

【0019】

〔態様(1)(4)(5)(7)のセルロースアセテート〕

前記態様(1)(4)(5)(7)のセルロースアセテートにおいて、セルロースアセテート及び／又はヘミセルロースアセテートに結合するカルボキシル基は、少なくとも一部が遊離の酸型カルボキシル基であり、カルボキシル基の全てが金属塩型のカルボキシル基 (例えば、前記アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩型カルボキシル基) ではない。好ましいセルロースアセテートでは、前記カルボキシル基のうち少なくとも 30 モル%、好ましくは 50~100 モル%、特に 70~100 モル%程度が遊離のカルボキシル基で構成されている。

【0020】

〔態様(2)(4)(6)(7)のセルロースアセテート〕

前記態様(2)(4)(6)(7)のセルロースアセテートにおいて、酸解離指数  $pK_a$  1.93~4.50 [好ましくは 2.0~4.4、さらに好ましくは 2.2~4.3 (例えば、2.5~4.0)、特に 2.6~4.3 (例えば、2.6~4.0) 程度] の酸には、無機酸および有機酸が含まれる。酸の  $pK_a$  については「改



訂3版 化学便覧，基礎編II」（（財）日本化学会編，丸善（株）発行）を参照できる。以下に、酸の具体例とともに、括弧内に酸解離指数  $pK_a$  を示す。

【0021】

前記無機酸としては、例えば、 $HClO_2$  (2.31)， $HO-CN$  (3.48)，モリブデン酸 ( $H_2MoO_4$ ，3.62)， $HNO_2$  (3.15)，リン酸 ( $H_3PO_4$ ，2.15)，トリポリリン酸 ( $H_5P_3O_{10}$ ，2.0)，バナジン酸 ( $H_3VO_4$ ，3.78) などが例示できる。

【0022】

有機酸としては、例えば、脂肪族モノカルボン酸 [ギ酸 (3.55)，オキサロ酢酸 (2.27)，シアノ酢酸 (2.47)，フェニル酢酸 (4.10)，フェノキシ酢酸 (2.99)，フルオロ酢酸 (2.59)，クロロ酢酸 (2.68)，ブロモ酢酸 (2.72)，ヨード酢酸 (2.98)，メルカプト酢酸 (3.43)，ビニル酢酸 (4.12) などの置換基を有する酢酸，クロロプロピオン酸 (2.71-3.92) などのハロプロピオン酸，4-アミノ酪酸 (4.03)，アクリル酸 (4.26) など]，脂肪族多価カルボン酸 [マロン酸 (2.65)，コハク酸 (4.00)，グルタル酸 (4.13)，アジピン酸 (4.26)，ピメリン酸 (4.31)，アゼライン酸 (4.39)，フマル酸 (2.85) など]，オキシカルボン酸 [グリコール酸 (3.63)，乳酸 (3.66)，リンゴ酸 (3.24)，酒石酸 (2.82-2.99)，クエン酸 (2.87) など]、アルデヒド酸又はケトン酸 [グリオキシル酸 (3.18)，ピルビン酸 (2.26)，レブリン酸 (4.44) など]、芳香族モノカルボン酸 [アニリンスルホン酸 (3.74-3.23)，安息香酸 (4.20)，アミノ安息香酸 (2.02-3.12)，クロロ安息香酸 (2.92-3.99)，シアノ安息香酸 (3.60-3.55)，ニトロ安息香酸 (2.17-3.45)，ヒドロキシ安息香酸 (4.08-4.58)，アニス酸 (4.09-4.48)，フルオロ安息香酸 (3.27-4.14)，クロロ安息香酸，ブロモ安息香酸 (2.85-4.00)，ヨード安息香酸 (2.86-4.00) などの置換基を有する安息香酸，サリチル酸 (2.81)，ナフトエ酸 (3.70-4.16)，ケイ皮酸 (3.88)，マンデル酸 (3.19) など]、芳香族多価カルボン酸 [フタル酸 (2.75)，イソフタル酸 (3.50)，テレフタル酸 (3.54) など]、複素環式モノカルボン酸 [ニコチン酸 (2.05)，2-フランカルボン酸 (2.97) など]，複素環式多価カルボン酸 [2，6-ピリジンジカルボン酸 (2.09) など] などが例示できる。

【0023】

有機酸には、アミノ酸類〔すなわち、アミノ酸やアミノ酸誘導体（置換基を有するアミノ酸，2～5個程度のアミノ酸で構成されたペプチドなど）〕も含まれる。

アミノ酸類には、例えば、アミノ酸〔アスパラギン（2.14），アスパラギン酸（1.93），アデニン（4.07），アラニン（2.30）， $\beta$ -アラニン（3.53），アルギニン（2.05），イソロイシン（2.32），グリシン（2.36），グルタミン（2.17），グルタミン酸（2.18），セリン（2.13），チロシン（2.17），トリプトファン（2.35），トレオニン（2.21），ノルロイシン（2.30），バリン（2.26），フェニルアラニン（2.26），メチオニン（2.15），リシン（2.04），ロイシン（2.35）など〕，アミノ酸誘導体〔アデノシン（3.50），アデノシン三リン酸（4.06），アデノシンリン酸（3.65-3.80），L-アラニル-L-アラニン（3.20），L-アラニルグリシン（3.10）， $\beta$ -アラニルグリシン（3.18），L-アラニルグリシルグリシン（3.24）， $\beta$ -アラニルグリシルグリシン（3.19），L-アラニルグリシルグリシルグリシン（3.18），グリシル-L-アラニン（3.07），グリシル- $\beta$ -アラニン（3.91），グリシルグリシル-L-アラニン（3.18），グリシルグリシルグリシン（3.20），グリシルグリシルグリシルグリシン（3.18），グリシルグリシル-L-ヒスチジン（2.72），グリシルグリシルグリシル-L-ヒスチジン（2.90），グリシル-DL-ヒスチジルグリシン（3.26），グリシル-L-ヒスチジン（2.54），グリシル-L-ロイシン（3.09）， $\gamma$ -L-グルタミル-L-システイニルグリシン（2.03），N-メチルグリシン（サルコシン，2.20），N，N-ジメチルグリシン（2.08），シトルリン（2.43），3，4-ジヒドロキシフェニルアラニン（2.31），L-ヒスチジルグリシン（2.84），L-フェニルアラニルグリシン（3.02），L-プロリルグリシン（3.07），L-ロイシル-L-チロシン（3.15）など〕などが例示できる。

【0024】

酸としては、通常、有機酸、例えば、脂肪族モノカルボン酸〔ギ酸，クロロ酢酸などのハロ酢酸、ハロプロピオン酸，アクリル酸などの飽和又は不飽和 $C_{1-3}$ モノカルボン酸など〕，脂肪族多価カルボン酸〔マロン酸，コハク酸，グルタル

酸、フマル酸などの飽和又は不飽和 $C_{2-4}$ ジカルボン酸など]、オキシカルボン酸[グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸などの $C_{1-6}$ オキシカルボン酸]、アミノ酸又はその誘導体を用いる場合が多い。

これらの酸は非水溶性や水溶性のいずれであってもよい。

【0025】

酸は遊離酸として用いてもよく、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩として用いてもよい。アルカリ金属としては、リチウム、カリウム、ナトリウムなどが例示でき、アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウムなどが例示できる。好ましいアルカリ金属には、ナトリウムが含まれ、好ましいアルカリ土類金属には、カルシウム、マグネシウムが含まれる。これらのアルカリ金属、アルカリ土類金属はそれぞれ単独で又は二種以上組み合わせ使用でき、アルカリ金属とアルカリ土類金属とを併用してもよい。

【0026】

前記酸およびその金属塩の総含有量は、剥離性、透明性、紡糸性を損なわない範囲、例えば、セルロースアセテート1g当たり、 $1 \times 10^{-9} \sim 3 \times 10^{-5}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-5}$ モル（例えば、 $5 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-5}$ モル）、さらに好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ モル（例えば、 $5 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}$ モル）程度の範囲から選択でき、通常、 $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-6}$ モル（例えば、 $6 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-6}$ モル）程度である。

【0027】

なお、セルロースアセテート中の前記酸およびその金属塩の含有量は、次のような方法により定量できる。

〔イオンクロマトグラフィー分析〕

微粉末状の乾燥したセルロースアセテート2.0gを正確に秤量し、熱水を80ml加えて攪拌し、密閉して1晩放置した後、さらに攪拌し試料を沈降させる。約10mlの上澄みを試料液とし、イオンクロマトグラフィー法により、前記酸の含有量を測定する。

【0028】

〔態様(3)(5)(6)(7)のセルロースアセテート〕

態様(3)(5)(6)(7)のセルロースアセテートにおいては、セルロースアセテート 1 g 中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量を低減させることにより、流延法によるフィルムの剥離性、透明性や紡糸性を改善する。

アルカリ金属及びアルカリ土類金属としては前記と同様の金属が例示できる。セルロースアセテートは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のいずれか一方の金属を単独で含有してもよく、アルカリ金属とアルカリ土類金属の双方を含有していてもよい。

#### 【0029】

これらのアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属は、含有量が少ない場合、セルロースアセテートの酸性基（カルボキシル基やスルホン酸基など）と結合していてもよい。セルロースアセテート 1 g 中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量は、セルロースアセテートの耐熱安定性を損なわない有効量以上であって、イオン当量換算で  $5.5 \times 10^{-6}$  当量以下（例えば、 $0.01 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$  当量）、好ましくは  $3.5 \times 10^{-6}$  当量以下（例えば、 $0.01 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$  当量）、さらに好ましくは  $2.5 \times 10^{-6}$  当量以下（例えば、 $0.01 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$  当量）程度である。特に、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量が  $1 \times 10^{-6}$  当量以下（例えば、 $0.1 \times 10^{-6} \sim 0.5 \times 10^{-6}$  当量）、特に  $0.3 \times 10^{-6}$  当量以下（例えば、 $0.1 \times 10^{-6} \sim 0.3 \times 10^{-6}$  当量）程度のセルロースアセテートを用いると、流延法によりドープを支持体に流延し、半乾燥状態のフィルムを支持体から剥離するとき、剥離抵抗を大きく低減できる。

なお、セルロースアセテート中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量は、原子吸光分析により定量できる。

#### 【0030】

前記態様(1)(2)のセルロースアセテートは、例えば、セルロースアセテートと前記酸解離指数  $pK_a$  の酸又はその金属塩とを混合したり、セルロースアセテートを前記酸又はその金属塩で処理することにより調製できる。上記酸又はその金属塩の混合や処理は、任意の工程、例えば、セルロースアセテートの製造工程（例えば、加水分解・熟成工程終了後の耐熱安定剤の添加工程など）やセルロ

ースアセテートの製造後に行うことができる。また、酸又はその金属塩による処理は、粉粒状、フレーク状セルロースアセテートの洗浄や浸漬処理、含浸処理などにより行ってもよい。さらに、前記混合や処理は、セルロースアセテートを含むドープに、酸又はその金属塩を添加することにより行ってもよい。

なお、前記酸解離指数  $pK_a$  の酸又はその金属塩の混合や処理は、作業性などを損なわない適当な温度、例えば、 $10 \sim 70^{\circ}\text{C}$ （好ましくは  $15 \sim 50^{\circ}\text{C}$ ）程度の温度で行うことができ、混合又は処理時間は、適当な範囲、例えば、1分～12時間程度の範囲から選択できる。

このような特定  $pK_a$  の酸又はその金属塩を用いると、セルロースアセテート及び／又はヘミセルロースアセテートに結合するカルボキシル基のうち少なくとも一部を酸型のカルボキシル基として存在させることができる。

#### 【0031】

前記態様（3）のセルロースアセテートは、例えば、セルロースアセテートの製造工程で、セルロースアセテートに対する耐熱安定剤（アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩）の添加量を低減したり、前記と同様にして、セルロースアセテートを前記酸解離指数  $pK_a$  の酸の金属塩で処理することにより調製できる。

#### 【0032】

前記態様（4）、すなわち酸型のカルボキシル基を有し（態様（1））、かつ特定の  $pK_a$  を有する酸又はその金属塩を含む（態様（2））セルロースアセテートは、前記のように、混合（添加）や処理などにより特定の酸又はその金属塩をセルロースアセテートに含有させ、セルロースアセテート及び／又はヘミセルロースアセテートに結合するカルボキシル基のうち少なくとも一部を酸型のカルボキシル基とすることにより調製できる。

#### 【0033】

前記（5）の態様、すなわち酸型のカルボキシル基を有し（態様（1））、かつアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量を低減した（態様（3））セルロースアセテートは、セルロースアセテートに対する耐熱安定剤（アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩）の添加量を調整したり、セルロースアセテートに前記  $pK_a$  の酸の金属塩（アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩）を混合したり、セルロ

ースアセテートを前記酸の金属塩で処理することにより調製できる。

## 【0034】

前記(6)の態様、すなわち特定の $pK_a$ を有する酸又はその金属塩を含み(態様(2))、かつアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量を低減した(態様(3))セルロースアセテートは、①特定の $pK_a$ を有する酸又はその金属塩の添加量を調整したり、②特定の $pK_a$ を有する酸又はその金属塩の添加量とともに、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の添加量を調整することにより調製できる。

## 【0035】

前記(7)の態様、すなわち、酸型のカルボキシル基を有し(態様(1))、特定の $pK_a$ を有する酸又はその金属塩を含み(態様(2))、かつアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量を低減した(態様(3))セルロースアセテートは、①前記のように、混合(添加)や処理などにより特定の $pK_a$ を有する酸又はその金属塩の添加量を調整したり、②特定の $pK_a$ を有する酸又はその金属塩の添加量とともに、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の添加量を調整することにより調製できる。

## 【0036】

このようなセルロースアセテートは、流延法によるフィルムの製造において、支持体からの剥離性が高く、成膜速度、ひいてはセルロースアセテートフィルムの生産性を向上できる。また、セルロースアセテートは、透明性などの光学的特性に優れている。セルロースアセテートの透明度は、例えば、60~100%(好ましくは70~100%, さらに好ましくは75~100%)程度であり、通常、70~90%程度であり、ヘーズは1~8(好ましくは1~5)程度である。さらに、セルロースアセテートの黄色度の指標となるイエローネスインデックス(Yellowness Index, YI)は、例えば、1~10(好ましくは1~7, 通常、2~5)程度である。

なお、透明度、ヘーズおよびイエローネスインデックス(YI)は次のような方法で測定した値である。

## 【0037】

〔透明度〕

乾燥したセルロースアセテート8.0gを正確に秤量し、溶媒（メチレンクロライド／メタノール＝9／1（重量比）の混合溶媒やアセトンなど）125.3gを加えて、完全に溶解させる（6重量％試料溶液）。

セシウム光電管、フィルターNo. 12を備えたAKA光電比色計を用い、前記溶媒を光路長100mmのガラスセルに入れて透過率を測定しブランクとする。次いで、6重量％試料溶液を光路長100mmのガラスセルに入れて透過率を測定し、ブランクを100％としたときの試料溶液の透過率を試料の透明度とする。

【0038】

〔ヘーズ〕

乾燥したセルロースアセテート12.0gを正確に秤量し、溶媒（メチレンクロライド／メタノール＝9／1（重量比）の混合溶媒やアセトンなど）88.0gを加えて完全に溶解させる（12重量％試料溶液）。

濁度計（日本電色工業製）を用い、ガラスセル（横幅45mm、高さ45mm、光路長10mm）を使用し、次のようにして測定する。

前記溶媒をガラスセルに入れて濁度計にセットし、0点合わせと標準合わせを行う。次いで、ガラスセルに12重量％試料溶液を入れて濁度計にセットし、数値を読み取る。

【0039】

〔イエローネスインデックス（YI）〕

乾燥したセルロースアセテート12.0gを正確に秤量し、溶媒（メチレンクロライド／メタノール＝9／1（重量比）の混合溶媒やアセトンなど）88.0gを加えて完全に溶解させる（12重量％試料溶液）。

色差計（日本電色工業製、色差計Σ90）と、ガラスセル（横幅45mm、高さ45mm、光路長10mm）を用い、以下の計算式によりYIを算出する。

$$YI = YI_2 - YI_1$$

（式中、 $YI_1$  は溶媒のYI値、 $YI_2$  は12重量％試料溶液のYI値を示す）

さらに、前記態様のセルロースアセテートは、溶液の安定性、濾過性、紡糸特

性も優れており、長期間に亘り連続的に紡糸しても糸切れの頻度を大きく低減できる。

## 【0040】

さらには、本発明の酸とその塩を用い、フレークスラリー pH を 4.5~6.0 に調整することにより、高い前記剥離性、光学的特性や紡糸性を備えるとともに、熱安定性も高いセルロースアセテートを得ることができる。

なお、スラリー pH は以下の方法により測定できる。

## 【0041】

## 〔スラリー pH〕

微粉末状の乾燥したセルロースアセテート 2.0 g を正確に秤量し、煮沸した蒸留水 80 ml を加え攪拌し、密閉して 1 晩放置した後、さらに攪拌し試料を沈降させる。約 10 ml の上澄みを試料液とし、補正した pH メーターで pH を測定する。ブランクとして、煮沸蒸留水の pH も測定し、計算式  $[H^+] = 10^{-(pH)}$  ( $pH$  は測定 pH 値を示す) によって、試料液およびブランク液の水素イオン濃度である  $[H^+]_s$  および  $[H^+]_b$  ( $s$  は試料,  $b$  はブランクを示す) をそれぞれ計算する。 $[H^+]_s \geq [H^+]_b$  である場合、スラリー pH は下記式により計算できる。

$$\text{スラリー pH} = -\log([H^+]_s - [H^+]_b)$$

$[H^+]_s < [H^+]_b$  の場合は、計算式  $[OH^-] = 10^{-14} \div [H^+]$  により、試料液およびブランク液の水酸基イオン濃度  $[OH^-]_s$ 、 $[OH^-]_b$  をそれぞれ計算し、次の式によってスラリー pH を計算できる。

$$\text{スラリー pH} = 14 + \log([OH^-]_s - [OH^-]_b + 10^{-7})$$

このセルローストリアセテートは、セルロースアセテート（例えば、粉粒状、フレーク状セルロースアセテート）を処理（洗浄や浸漬処理）する際に、前記酸及び／又はその塩の濃度を調整し、水溶液の pH を調整することにより製造できる。なお、ここで言う処理は、セルロースアセテートの製造工程中任意の工程で行うこともできるし、セルロースアセテートの製造後に行うこともできる。

## 【0042】

このような特性を有する本発明のセルロースアセテートは、セルロースアセテ



ート溶液（ドープ）を調製し、フィルムや繊維を製造するのに有用である。①本発明のドープは、前記態様（1）～（7）のうち少なくとも一種のセルロースアセテートを含んでいる。②本発明の他のドープは、（a）セルロースアセテートと、（b）前記水溶液中での酸解離指数  $pK_a$  が 1.93～4.50 である少なくとも一種の酸、この酸のアルカリ金属塩および前記酸のアルカリ土類金属塩から選択された少なくとも一種とを含んでいる。後者のドープ②において、（a）セルロースアセテートとしては、前記態様（1）～（7）のセルロースアセテートであってもよく、前記態様（1）～（7）以外の通常のセルロースアセテート、すなわち、セルロースアセテート及び／又はヘミセルロースアセテートに結合したカルボキシル基が酸型ではなく塩型（アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩）であるセルロースアセテート、1 g 当たりアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量がイオン当量換算で  $5.5 \times 10^{-6}$  当量を越える量のセルロースアセテートなども使用でき、セルロースアセテートの平均酢化度、重合度などは、本発明のセルロースアセテートと同様の範囲から選択できる。

#### 【0043】

ドープは、通常、セルロースアセテートと溶媒（有機溶媒）とで構成されている。前記溶媒としては、セルロースアセテートの平均酢化度などに応じて、例えば、ハロゲン化炭化水素類（メチレンクロライド、エチレンクロライドなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど）、エステル類（ギ酸エチルなどのギ酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチルなどの酢酸エステル、乳酸エチルなど）、エーテル類（ジオキサン、ジメトキシエタンなど）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブなど）、セロソルブアセテート類（メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなど）、およびこれらの混合物から選択できる。溶媒は、ニトロ化合物（ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパンなど）、低級アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコールなど）などを含んでいてもよい。

溶媒の使用量は、フィルム成形における流延性、紡糸性、取扱い性などを損わない範囲で選択でき、例えば、セルロースアセテート 100 重量部に対して 15

0～1000重量部（セルロースアセテートの濃度＝約10～40重量％）程度、好ましくは200～900重量部（セルロースアセテートの濃度＝約10～30重量％）程度であり、セルロースアセテートの含有量は、通常、10～25重量％（例えば、10～20重量％）程度である。

## 【0044】

このようにして得られたドープは、流延法によるフィルム成形に有用である。フィルム成形においては、通常、セルロースジアセテート乃至セルローストリアセテート（特にセルローストリアセテート）が使用される。流延法によるフィルムは、通常、ドープを支持体に流延して一部乾燥し、支持体から剥離した後、乾燥することにより得られる。

支持体としては、慣用の支持体、例えば、鏡面仕上げの金属製支持体（例えば、ステンレススチール製支持体）などが使用できる。

前記のように本発明のセルロースアセテートは、支持体からの剥離性（離型性）が高いので、支持体から半乾燥状態のフィルムを円滑に剥離でき、表面平滑性の高いセルロースアセテートフィルムを得ることができる。そのため、本発明のドープを用いる方法は、支持体からのフィルムの剥離性を改善する方法として有用である。また、本発明のセルロースアセテートフィルムは、前記セルロースアセテートで構成されているため、光学的特性（黄色度、ヘーズや透明性）に優れている。

このようにして得られたセルロースアセテートフィルムの厚みは、用途に応じて、例えば、5～500 $\mu$ m、好ましくは10～200 $\mu$ m、さらに好ましくは20～150 $\mu$ m（特に50～150 $\mu$ m）程度の範囲から選択できる。

なお、本発明のセルロースアセテートは、前記流延法により、写真フィルム、偏光板の保護フィルム、カラーフィルター用フィルムなどをフィルム成形するのに有用だけでなく、支持体に対する剥離性に優れているので、スピニング法などによる薄膜の光学フィルムの製造などにも利用できる。

## 【0045】

本発明のセルロースアセテートは、前記のように、ドープの安定性、濾過性、紡糸性にも優れている。紡糸法により繊維を製造する場合、セルロースアセテ-

トとしては、通常、セルロースジアセテート乃至セルローストリアセテートが使用される。紡糸は慣用の方法、例えば、多数の細孔を有する紡糸口金からドープを紡糸し、乾燥することにより得ることができ、必要に応じて延伸してもよい。本発明のドープを紡糸すると、口金細孔の目詰まりや糸切れを長期間に亘り防止できる。そのため、本発明のドープを用いる方法は、紡糸性を改善する方法として有用である。

## 【0046】

本発明のセルロースアセテートやドープは、可塑剤、例えば、トリフェニルフォスフェート (TPP)、トリクレジルホスフェート (TCP) などのリン酸エステル、ジメチルフタレート (DMP)、ジエチルフタレート (DEP)、ジブチルフタレート (DBP)、ジオクチルフタレート (DOP)、ジ-2-エチルヘキシルフタレート (DEHP) などのフタル酸エステル、オイレン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチルなどの脂肪酸エステル、クエン酸アセチルトリエチル (OACTE)、クエン酸アセチルトリブチル (OAC TB) などのクエン酸エステル、トリメット酸エステルなどを含んでいてもよい。これらの可塑剤は一種又は二種以上使用できる。

セルロースアセテートは、劣化防止剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤などを含んでいてもよい。さらに、必要に応じて、前記セルロースアセテートは、他の添加剤、例えば、結晶核形成剤、無機粉末 (例えば、ケイソウ土、炭酸カルシウム、酸化チタンなど)、熱安定剤、難燃剤、着色剤などを含んでいてもよい。

## 【0047】

## 【発明の効果】

本発明のセルロースアセテート (カルボキシル基が酸型であるセルロースアセテート、特定の酸又はその金属塩を含有するセルロースアセテート、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩の含有量が小さなセルロースアセテート) は、流延法において支持体からの剥離性が高く、表面平滑性、光学的特性の高いフィルムを得ることができる。また、本発明のセルロースアセテートは、ドープの安定性、濾過性や紡糸性並びに耐熱性にも優れている。

【0048】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

なお、流延法によるフィルムの剥離性は次のようにして評価した。

セルロースアセテート 100 重量部を、メチレンクロライド 320 重量部、メタノール 40 重量部、ブタノール 25 重量部およびトリフェニルホスフェート (TPP) 15 重量部を混合してドープを調製する。このドープを、室温 (20～25℃) で、平滑なステンレススチール板 (支持体) 上に厚み 1 mm 程度に流延し、室温で 3～4 分間放置し、支持体からの剥離性を以下の基準で評価する。

○：引剥がし抵抗が小さく、円滑に剥離でき、フィルム表面が平滑である

×：引剥がし抵抗が大きく、円滑に剥離できないか又はステンレススチール板にフィルムからの剥離物が付着する。

【0049】

比較例 1

広葉樹クラフト法パルプ ( $\alpha$ -セルロース含量 94.5%) 100 重量部に氷酢酸 50 重量部を散布して前処理活性化させた後、氷酢酸 470 重量部、無水酢酸 265 重量部および硫酸 8.3 重量部の混合物を添加し、常法によりエステル化を行った。その後、加水分解を行い、耐熱安定剤 (酢酸カルシウムおよび酢酸マグネシウム) を添加することにより、酢化度 61.3%、粘度平均重合度 301 のセルローストリアセテート (CTA, カルシウム含有量 98 ppm ( $4.9 \times 10^{-6}$  イオン当量), マグネシウム含有量 16 ppm ( $1.3 \times 10^{-6}$  イオン当量)) を得た。得られた CTA の YI は 7.1、ヘーズは 2.6、透明度は 78% であった。

得られた CTA を用いてドープを調製し、流延法によるフィルムの剥離性を評価したところ、剥離性は「×」であった。

【0050】

実施例 1～2 および比較例 2

比較例 1 で得られた CTA のフレーク 50 g を濃度の異なるクエン酸水溶液に

添加し、それぞれ室温（20～25℃）で1時間攪拌して浸漬処理した後、CTAのフレークを濾別し、水洗し、真空乾燥することにより、1gあたり下記のクエン酸を含有するCTAフレークを得た。

【0051】

実施例1：クエン酸含有量 $7.7 \times 10^{-7}$ モル，YI 7.0，ヘーズ 2.2，透明度 85%

実施例2：クエン酸含有量 $6.8 \times 10^{-8}$ モル，YI 7.0，ヘーズ 2.4，透明度 81%

比較例2：クエン酸含有量 $5.5 \times 10^{-9}$ モル，YI 7.1，ヘーズ 2.6，透明度 75%

前記比較例1と同様にして、得られたクエン酸処理CTAフレークを含むドーブを調製するとともに、流延法による支持体からの剥離性を評価したところ、実施例1および2では剥離性は「○」であり、比較例2では「×」であった。

【0052】

実施例3

比較例1で調製したドーブ97g（CTA含有量19.4g）にクエン酸11.8mgを添加して混合し、クエン酸含有ドーブを調製した。このドーブを用いて、前記比較例1と同様にして、流延法による支持体からの剥離性を評価したところ、剥離性は「○」であった。

【0053】

実施例4

比較例1で得られたCTAのフレークを用いて、比較例1と同様にしてドーブを調製し、このドーブ97g（CTA含有量19.4g）にクエン酸カルシウム・ $4H_2O$  35.3mgを添加して混合し、クエン酸塩を含有するドーブを調製した。このドーブを用いて、前記比較例1と同様にして、流延法による支持体からの剥離性を評価したところ、剥離性は「○」であった。

【0054】

比較例3

広葉樹クラフト法パルプ（ $\alpha$ -セルロース含量94.5%）100重量部に氷酢酸50重量部を散布して前処理活性化させた後、氷酢酸445重量部、無水酢酸265重量部、硫酸8.3重量部からなる混合物を添加し、常法によりエステル化を行った。加水分解を行った後、耐熱安定剤（酢酸カルシウムおよび酢酸マ

グネシウム)を添加することなく、酢化度 60.8%、粘度平均重合度 313 のセルローストリアセテート (CTA)を得た。この CTA 1g 当たりのカルシウム含有量は 0ppm, マグネシウム含有量は 7.3ppm ( $0.61 \times 10^{-6}$ イオン当量), ナトリウム含有量は 0ppm であり、得られた CTA の YI は 3.5、ヘーズは 2.7、透明度は 78.2%であった。

【0055】

実施例 5～7 および比較例 4, 5

比較例 3 のフレークを、濃度の異なる水酸化カルシウム水溶液、水酸化マグネシウム水溶液、および酢酸ナトリウム水溶液にそれぞれ浸漬して処理した後、濾別し乾燥することにより、1g 当たり下記の金属成分を含む CTA フレークを得た。なお、カルシウムを Ca、マグネシウムを Mg、ナトリウムを Na で示し、括弧内には CTA 1g 当たりのイオン当量換算量 (単位  $\times 10^{-6}$  当量)を示す。

【0056】

実施例 5 : Ca 含量 10ppm(0.5), Mg 含量 5.6ppm(0.47), Na 含量 0ppm

実施例 6 : Ca 含量 6.5ppm(0.33), Mg 含量 22ppm(1.8), Na 含量 0ppm

実施例 7 : Ca 含量 2ppm(0.1), Mg 含量 4.3ppm(0.36), Na 含量 53ppm(2.3)

比較例 4 : Ca 含量 98ppm(4.9), Mg 含量 16ppm(1.3), Na 含量 0ppm

比較例 5 : Ca 含量 129ppm(6.5), Mg 含量 93ppm(7.8), Na 含量 0ppm

そして、上記浸漬処理 CTA を用いて、比較例 1 と同様にしてドープを調製し、剥離性を調べたところ、実施例 5～実施例 7 のドープはいずれも「○」であり、比較例 4 および比較例 5 のドープはいずれも「×」であった。

比較例 3、実施例 5～7 および比較例 5 のスラリー pH を測定したところ、下記の通りであった。

比較例 3 : 4.26

実施例 5 : 4.51

実施例 6 : 4.83

実施例 7 : 5.03

比較例 5 : 6.45

比較例 3、実施例 5～7、および比較例 5 のセルロースアセテートの剥離性を

評価したところ、比較例 3 および実施例 5～7 は剥離性が「○」、比較例 5 は剥離性が「×」であった。

そして比較例 3、実施例 5～7、および比較例 5 のセルロースアセテートの耐熱性を下記の基準で評価したところ、比較例 3 は耐熱性が「×」であり、実施例 5～7 および比較例 5 は、耐熱性が「○」であった。

○：60℃での加温乾燥時に、劣化、変色を生じない。

×：60℃での加温乾燥時に、劣化、変色を生じる。

【0057】

#### 実施例 8

針葉樹サルファイト法パルプ（ $\alpha$ -セルロース含量 94.5%）100 重量部に氷酢酸 50 重量部を散布して前処理活性化させた後、氷酢酸 445 重量部、無水酢酸 265 重量部、硫酸 8.3 重量部からなる混合物を添加し、常法によりエステル化を行った。その後、加水分解を行い、酢酸カルシウムおよび酢酸マグネシウムを添加することにより、平均酢化度 61.3%、粘度平均重合度 310 のセルローストリアセテート（CTA）を得た。得られた CTA 1 g 当たりの Ca 含量は 10 ppm ( $0.5 \times 10^{-6}$  イオン当量)，Mg 含量は 5.3 ppm ( $0.44 \times 10^{-6}$  イオン当量) であり、YI は 6.6、ヘーズは 2.0、透明度は 83% であった。

そして、比較例 1 と同様にして剥離性を調べたところ、剥離性は「○」であった。

【0058】

#### 実施例 9 および比較例 6

実施例 8 で用いたパルプに代えて、針葉樹サルファイト法パルプ（ $\alpha$ -セルロース含量 96.1%）を用いる以外、実施例 8 と同様にしてエステル化を行った。その後、加水分解を行い、酢酸カルシウムおよび酢酸マグネシウムを添加することにより、平均酢化度 55.2%、粘度平均重合度 299、1 g 当たり下記の金属成分を含むセルロースジアセテート（CDA）を得た。括弧内には CDA 1 g 当たりのイオン当量換算量（単位  $\times 10^{-6}$  当量）を示す。

実施例 9：Ca 含量 10ppm (0.44)，Mg 含量 6.2ppm (0.52)，

ヘーズ1.9, 透明度82.5%

比較例 6 : C a 含量 125ppm (6.3) , M g 含量 18 ppm (1.5) ,

ヘーズ6.3, 透明度73%

そして、実施例 9 および比較例 6 で得られた C D A を用いて 30 重量%アセトン溶液を調製し、下記のドーブの経時安定性の基準で可紡性を評価したところ、実施例 9 の C D A では可紡性が「○」であり、比較例 6 の C D A では可紡性が「×」であった。

○ : ドーブが経時的に変化せず、濾過時に目詰りも生じない

× : ドーブが経時的に白濁などが生じて安定性が劣り、  
濾過時に目詰りが生じる



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 流延法における支持体からのフィルムの剥離性が高く、光学的特性に優れるセルロースアセテートを得る。

【解決手段】 ①セルロースアセテート及び／又はヘミセルロースアセテートに結合したカルボキシル基が酸型であるセルロースアセテート、②酸解離指数  $pK_a$  1.95~4.50の酸（クエン酸など）又はその塩（アルカリ金属又はアルカリ土類金属塩）を含むセルロースアセテート、又は③アルカリ金属及びアルカリ土類金属の総含有量が、1 g 当たり、有効量以上であって  $5.5 \times 10^{-6}$  当量（イオン当量換算）以下のセルロースアセテートを含むドープを用い、流延法によりフィルムを製造する。上記セルロースアセテートは紡糸用としても有用である。セルロースアセテートには、ジアセテート又はトリアセテートが含まれる。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000002901  
【住所又は居所】 大阪府堺市鉄砲町1番地  
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100090686  
【住所又は居所】 大阪市北区西天満6丁目3番19号 フヨウビル1  
0階 鋤田充生特許事務所  
【氏名又は名称】 鋤田 充生

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社